2009 年度 東大前期課程　**熱力学試験問題**　試験日：9 月 1 日(火)第 4 時限

クラス： 1 年 理 I 16,19,23,27,28,33,37　担当教員：松井哲男

制限時間 90 分,参考書・ノート・電卓の持ち込み不可,問題用紙 2 枚,解答用紙 1 冊子,計算用紙 1 枚

問題 I. 以下の概念を,適当な例をあげて簡潔に説明しなさい.

1) 状態量と非状態量
2) 準静的過程(準静的過程でない例もあげなさい)

(解答)

1) 状態量…温度や圧力のように,熱平衡状態において決まった値をとり,その状態ができる過程に依存しない物理量.
   非状態量…熱量や仕事のように,その状態ができる過程によって値が変化する物理量.
2) 気体の等温膨張のように,途中の状態が熱平衡状態と見なせる過程.準静的過程でない例としては,Joule-Thomson 過程があげられる.

問題 II. Joule-Thomson の細孔栓実験では,シリンダーのまん中を細孔栓のついた壁で仕切り,仕切りの左側の容器に入れた圧力p_1の気体を,二つのピストンをゆっくり右に動かして,細孔栓をとおして反対側に断熱的に移す(図 1).細孔栓を通過して仕切りの右側に移動した気体は圧力が常にp_2で一定となるようにピストンに働く力を調節してある.気体の体積は,この過程の前後で,V_1からV_2に変化したとする.以下の問に答えなさい.

1) 熱力学の第 1 法則を使って,この過程の前後で,気体のエンタルピー$H = U + pV$が保存されることを示しなさい.
2) 理想気体ではこの過程で温度変化がないことを示しなさい.
3) この過程が非可逆過程であることを示し,始状態から終状態での気体のエントロピーの変化ΔSをp_1, p_2を使って表わしなさい.

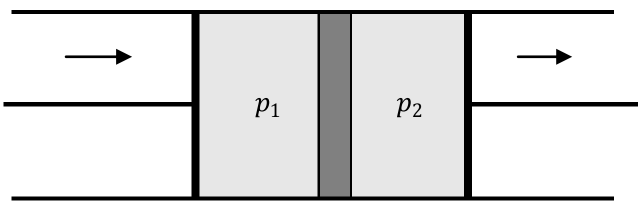


図 1: 問題 II の図

(解答)

1) この過程は断熱的であるから$Q = 0$.従って,熱力学第 1 法則より$\Delta U = W$が成り立つから

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2$$

$$\therefore p_1V_1 + U_1 = p_2V_2 + U_2.$$

よってエンタルピー$H = U + pV$は保存される.

2)　理想気体において$U = C_V T + \mathrm{constant}, pV = nRT$であるから

$$H = (C_V + nR)T + \mathrm{constant} = C_p T + \mathrm{constant}$$

$$\therefore \Delta H = C_p \Delta T.$$

ここで,1)より$\Delta H = 0$が成り立つから$\Delta T = 0$,すなわち温度変化はない.

3)　この過程が可逆過程であるとすると,断熱変化なので$\Delta S = 0$となるはずである.しかし,実際

$$S_1 = \int \frac{d'Q}{T} = \int \frac{dU + pdV}{T} = \int \left(\frac{C_V}{T}dT + \frac{nR}{V}dV\right) = C_V \ln\frac{T_1}{T_0} + nR\ln\frac{V_1}{V_0} + S_0,$$

同様に

$$S_2 = C_V \ln\frac{T_2}{T_0} + nR\ln\frac{V_2}{V_0} + S_0$$

であるから

$$\Delta S = C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

となり,$\Delta S \neq 0$.よってこの過程は非可逆過程である.

問題 III. 二つの断熱壁でおおわれた容器に 1 気圧,15℃の水がそれぞれ 1kg ずつ入っている.この二つの容器の間である熱機関をヒートポンプとして使用し,片方の容器の水から熱を徐々に奪って冷却し,もう一方の容器の水を加熱することを考える.以下の問いに答えなさい.但し,どちらの容器の水も圧力は 1 気圧に保たれ,その定圧比熱は 0℃から 100℃まで一定で 1cal/g・K とし,氷の融解熱は 80cal/g(1cal=4.2J)として計算しなさい.また,必要であれば,ln(288/273)=0.053, ln(373/273)=0.31 を用いなさい.有効数字は 2 桁まで求めなさい.

1)　容器 1 の水の絶対温度がT_1,容器 2 の水の絶対温度がT_2のとき,熱機関が 1 回のサイクルで容器 1 の自ら奪った熱量をΔQ_1,外からされた仕事をΔW,容器 2 の水に与えた熱量をΔQ_2とする.熱力学第 1 法則と第 2 法則が,それぞれ,これらの物理量にどういう関係を与えるか示しなさい.

2)　容器 1 の水温がちょうど氷点 0℃まで下がったとき,容器 1 の水の内部エネルギーとエントロピーの変化を求めなさい.増減も明記すること.

3)　以下の問題では,この熱機関は可逆機関(カルノー機関)であるとする.容器 1 の水温がちょうど氷点 0℃まで下がったとき,容器 2 の水温を求めなさい.

4)　このときまでに可逆機関に外界からされた仕事の総量を求めなさい.

5)　更にこの装置を稼働したところ,容器 1 の水は少しずつ氷りだし,あるとき容器 2 の水が沸騰し始めた.このとき容器 1 の中の氷の量(質量)を求めなさい.

(解答)

1) 第 1 法則…$0 = (\Delta Q_1 - \Delta Q_2) + \Delta W$より,$\Delta Q_1 + \Delta W = \Delta Q_2$.

第 2 法則…$\dfrac{\Delta Q_2 - \Delta Q_1}{\Delta Q_2} \leq \dfrac{T_2 - T_1}{T_2}$より,$\dfrac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} \geq \dfrac{T_1}{T_2}$.

2) 水の定圧熱容量は$C_p = 1 \times 10^3\,[\mathrm{g}] \times 1[\mathrm{cal/g \cdot K}] \times 4.2[\mathrm{J/cal}] = 4.2 \times 10^3\,[\mathrm{J/K}]$であるから

$$\Delta U_1 = C_p \Delta T_1 = 4.2 \times 10^3\,[\mathrm{J/K}] \times (0 - 15)[\mathrm{K}] = -6.3 \times 10^4\,[\mathrm{J}].$$

$$\Delta S_1 = \int \frac{d'Q}{T} = \int_{273+15}^{273} \frac{C_p}{T}\,dT = C_p \ln \frac{273}{288} = 4.2 \times 10^3\,[\mathrm{J/K}] \times (-0.053) = -222.6[\mathrm{J/K}]$$
$$\fallingdotseq -2.2 \times 10^2\,[\mathrm{J/K}].$$

3) このとき全体としてエントロピーの変化は 0 であるから$\Delta S_2 = -\Delta S_1$が成り立つ.ここで

$$\Delta S_2 = \int_{273+15}^{T_2} \frac{C_p}{T}\,dT = C_p \ln \frac{T_2}{288}$$

であるから,容器 2 の水温は

$$T_2 = \frac{288^2}{273} = 303.8 \cdots [\mathrm{K}] \fallingdotseq 3.0 \times 10^2\,[\mathrm{K}].$$

4)

$$\Delta Q_1 = -\Delta U_1 = 6.3 \times 10^4\,[\mathrm{J}],$$
$$Q_2 = C_p \Delta T_1 = 4.2 \times 10^3\,[\mathrm{J/K}] \times (304 - 288)[\mathrm{K}] = 6.72 \times 10^4\,[\mathrm{J}]$$
$$\therefore \Delta W = \Delta Q_2 - \Delta Q_1 = 4.2 \times 10^3\,[\mathrm{J}].$$

5)

$$\Delta S_2 = \int_{273+15}^{273+100} \frac{C_p}{T}\,dT = C_p \ln \frac{373}{288} = 4.2 \times 10^3\,[\mathrm{J/K}] \times (0.31 - 0.053) = 1079.4[\mathrm{J/K}].$$

一方,氷の質量を$M[\mathrm{g}]$とすると,氷の定圧熱容量は$C_p = 80[\mathrm{cal/g}] \times 4.2[\mathrm{J/cal}] = 336[\mathrm{J/g}]$であるから

$$\Delta S_1 = \int_{273+15}^{273} \frac{C_p}{T}\,dT - \frac{C_p M}{273} = -\left(222.6 + \frac{336 \times M}{273}\right)[\mathrm{J/K}].$$

$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$より

$$1079.4 - \left(222.6 + \frac{336 \times M}{273}\right) = 0$$

$$\therefore M = \frac{273}{336} \times (1079.4 - 222.6) = 696.15[\mathrm{g}] \approx 7.0 \times 10^2\,[\mathrm{g}].$$

問題 IV. ある液体をシリンダーの中に閉じ込め(図 2a)圧力をp_1で一定にして熱を徐々に加えたところ,ある温度T_1で一部が気化し始めた.更に熱を加えたところ,気体の割合が徐々に増え(図 3b),気化し始めてから熱量をQ加えたところで全ての液体が気化し体積がV_1からV_2に増加した.次にちょうど気化が完了したところで熱を加えるのを止め,圧力を少し増加さ

せたところ,気体の一部が再び液化した(図 2c).

1) 液体が気化し始めてから気化が完了するまでの内部エネルギー,エンタルピー,Helmholtz 自由エネルギー,そして Gibbs 自由エネルギーのそれぞれの変化量,$\Delta U, \Delta H, \Delta F, \Delta G$を求めなさい.

2) 図 2c で,圧力の増加をΔpとしたとき,気体・液体の温度変化$\Delta T = T_2 - T_1$を求めなさい.

注) 問題文の 3 行目で「図 3b」となっているのは,たぶん「図 2b」の間違いです.

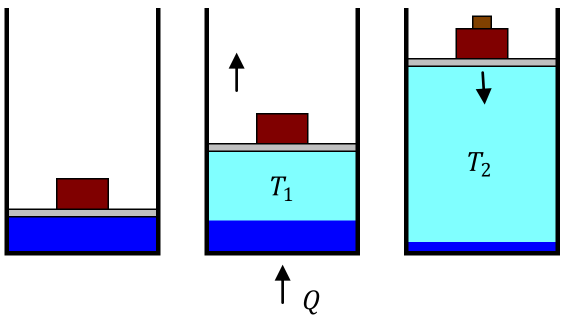


図 2: 問題 IV の図

(解答)

1) 熱力学第 1 法則より

$$\Delta U = Q - p_1(V_2 - V_1).$$

$H = U + pV$より

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \left(Q - p_1(V_2 - V_1)\right) + p_1(V_2 - V_1) = Q.$$

$F = U - TS$より

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = \left(Q - p_1(V_2 - V_1)\right) - Q = -p_1(V_2 - V_1).$$

$G = F + pV$より

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V = -p_1(V_2 - V_1) + p_1(V_2 - V_1) = 0.$$

2) Clapayron-Clausius の式より

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{Q}{T_1 V_2}$$

$$\therefore \Delta T = \frac{V_2 \Delta p}{Q} T_1.$$

V. 講義で最も面白いと思ったこと,或いは,自分で勉強して熱力学について一番興味を持ったことについて自由に書きなさい.[最高で 20 点加算] その他,講義に関する意見があったら書いて下さい.ただし,これは試験の点数には影響しません.

(解答例)

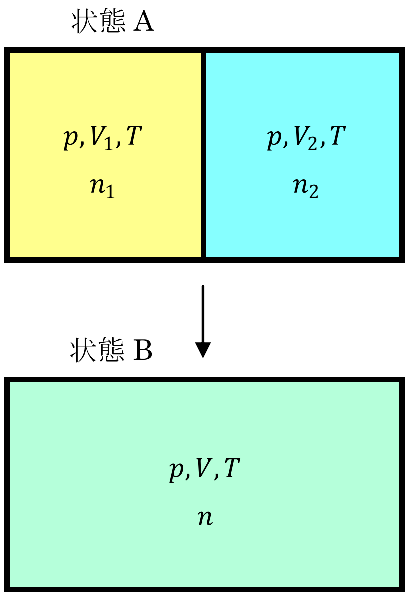
始め同温・同圧の気体が 2 種類,壁によって隔てられて断熱容器に入っている(状態 A).ここから断熱壁を取り去ったとき(状態 B)のエントロピー変化は

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V}{V_2} \approx -nR\left(\frac{n_1}{n} \ln \frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} \ln \frac{n_2}{n}\right)$$

$$= -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2).$$

ただし,x_1, x_2は各気体のモル分率である.

いま,2 つの気体が同じものであったならば$\Delta S = 0$となるはずだが,一般に$-nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \neq 0$である.この矛盾は「Gibbs のパラドックス」と呼ばれ,非常に興味深い.



★この矛盾は統計力学によって解消されるらしいです.

～あとがき～

最後の問題では,参考までに筆者が興味を持った話題を書いてみました.問題 I～IV で論理的飛躍・不整合や厳密性に欠ける記述があれば髙橋までお知らせください m(_ _)m

2009 年 10 月 10 日　　髙橋　一史